

电芬顿水处理技术促进 Fe^{2+} 再生策略的研究进展

张萌萌¹, 夏浩², 徐瑶¹, 杨铠菲¹, 金芯宇¹, 汤迪勇^{1*}

(1 中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074; 2 湖北工业大学 长江经济带大保护研究中心, 武汉 430074)

摘要 电芬顿(EF)工艺是一种具有广阔发展前景的高级氧化技术, 该技术能够产生强氧化性的羟基自由基, 从而快速有效地将水体中的难降解有机污染物氧化去除。然而, 目前EF工艺仍面临一些技术限制, 其中最大的挑战是 Fe^{2+} 循环再生效率不高, 这不仅降低了系统的处理效率, 还导致了大量的铁泥产生。针对这一问题, 以EF工艺为核心, 综述了近期研究报道的一些有效策略, 主要包括以下方面: 添加螯合剂、使用还原性催化剂促进电子传递、外源能量辅助下的还原过程、酚类污染物的自催化作用, 以及新型电化学还原策略等。此外, 展望了EF工艺未来的发展方向, 为后续深入探究提供了理论基础和方案参考。

关键词 高级氧化技术; 电芬顿技术; Fe^{2+} 再生; 羟基自由基; 难降解有机物

中图分类号 X52 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)06-0853-12

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250805

Research progress on strategies for promoting Fe^{2+} regeneration in electro-Fenton water treatment technology

ZHANG Mengmeng¹, XIA Hao², XU Yao¹, YANG Kaifei¹, JIN Xinyu¹, TANG Diyong^{1*}

(1 College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China; 2 Yangtze River Economic Belt Protection Research Center, Hubei University of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract Electro-Fenton (EF) process represents an advanced oxidation technology with broad development prospects, capable of generating potent oxidative hydroxyl radicals that can rapidly and efficiently oxidize and thereby remove recalcitrant organic contaminants from water. However, the current EF processes still face some technical limitations, the most significant of which is the inefficient regeneration of Fe^{2+} , resulting in diminished degradation efficiency of the system and the concomitant production of substantial iron sludge. In response to this issue, some effective strategies recently developed were reviewed, mainly including the following aspects: the introduction of chelating agents, catalytic promotion of electron transfer by reductive catalysts, reduction process with exogenous energy assistance, phenolic pollutant self-catalysis, novel electrochemical reduction strategies, etc. Furthermore, future developments for the EF process were prospected, aiming to provide a theoretical foundation and practical insights for subsequent investigative efforts.

Keywords advanced oxidation process; electro-Fenton process; Fe^{2+} regeneration; hydroxyl radical; refractory organic pollutant

芬顿(Fenton)反应由法国化学家FENTON H J H首次提出^[1], 其主要过程是过氧化氢(H_2O_2)与二价铁离子(Fe^{2+})反应生成羟基自由基($\cdot OH$)^[2], 如式(1)所示。由于 $\cdot OH$ 具有很强的氧化能力($E^0 = 2.8 V$ vs SHE), 能够将有机污染物非选择性地快速氧化去除, 因而Fenton技术在水处理领域得到了广泛应用。然

而, 传统Fenton工艺存在以下缺点: (1) 需要额外投加 H_2O_2 以启动Fenton反应, 而 H_2O_2 具有氧化性且易燃易爆, 这增加了运输以及储存过程中的风险^[3]; (2) pH适用范围窄, 需要控制在2~4之间^[4-5]; (3) Fe^{3+} 的还原速率慢, Fe^{2+} 的消耗[式(1)]比再生[式(2)]更快。这导致在该过程中会生成大量氢氧化铁污泥, 同

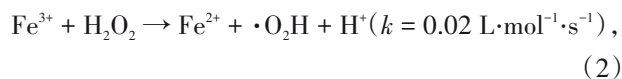
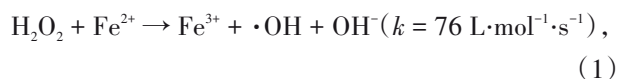
收稿日期 2024-09-25

* 通信作者 汤迪勇(1986-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 环境污染控制, E-mail: tangdy076@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21908252); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZQ24026)

时需要不断补充 Fe^{2+} 以保证Fenton反应的持续运行,从而增加了后期处理费用以及原材料成本。

电芬顿工艺(Electro-Fenton process, EF)是将传统芬顿工艺与电化学技术相结合而衍生出的一种技术,被认为是一种很有前景的去除废水中难降解有机污染物的高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)。在常规EF工艺中,通过不断地向溶液中通入氧气(O_2)或空气, O_2 在阴极上通过两电子氧还原反应(2e^- ORR)原位生成 H_2O_2 ,如式(3)所示。通过投加 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生Fenton反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 以降解有机污染物。同时,Fenton反应生成的 Fe^{3+} 在阴极被还原为 Fe^{2+} ,如式(4)所示,以实现反应的持续运行^[6-7]。



与传统Fenton技术相比,EF技术能够原位生成 H_2O_2 ,从而降低了传统Fenton工艺中 H_2O_2 的投加成本,并克服了 H_2O_2 运输和储存过程中存在的风险。此外, Fe^{3+} 可以在阴极处被还原,这大大减少了铁盐的投加量以及铁泥的产生,进而降低了后续处理的成本^[8]。然而, Fe^{2+} 在阴极上的再生效率[式(4)]仍然较低,这无法很好地满足EF反应高效持续进行的需要,导致 $\cdot\text{OH}$ 积累缓慢,降解性能不理想。迄今为止,研究人员为解决这些问题付出了大量的努力。关于通过 2e^- ORR于阴极原位生成 H_2O_2 的研究,已经发表了一系列综述论文,这些综述主要涉及新型阴极的开发以提高 2e^- ORR的选择性,以及增加 H_2O_2 积累的装置^[9]。与对生产 H_2O_2 的大量关注相比,关于 Fe^{2+} 阴极再生的研究综述相对较少,而 Fe^{2+} 再生过程往往是EF工艺高效实施的关键步骤。因此,本文对EF过程中 Fe^{2+} 的再生机制以及已经开发报道的、可有效改善这一现象的策略进行了综述整理,旨在找出提高 Fe^{2+} 再生效率的可行方法,并为工业规模高效废水处理系统的设计提供重要的思路。

1 提高 Fe^{2+} 再生效率的内在机制及研究策略

在Fenton反应中,由于 Fe^{2+} 的再生速率严重低

于被反应消耗的速率,导致 Fe^{2+} 的再生能力较差。虽然在EF体系中部分 Fe^{3+} 可以通过阴极还原为 Fe^{2+} ,但其效率仍然不理想。首先,EF阴极上的重要反应是 2e^- ORR以生成 H_2O_2 ,这一还原过程会与 Fe^{3+} 竞争电子,导致 Fe^{2+} 再生速率降低。其次,当反应体系的溶液pH值大于4时, Fe^{3+} 就会以不溶性氢氧化物的形式存在,从而无法在阴极继续被还原为 Fe^{2+} 。再次,由于 2e^- ORR反应消耗 H^+ ,会导致阴极附近的局部碱化,这种动态微环境也会影响铁离子的传质和再生反应^[10]。因此,要想获得理想的 Fe^{2+} 再生能力以及EF性能,对于以上几个关键问题的深入思考是必不可少的。

Fe^{2+} 再生效率低的动力学本质原因主要可归类为电子转移困难和传质速率慢两大问题。近年来,研究人员投入了大量努力,探索 and 开发更加经济可行、环境友好的方法以提高 Fe^{2+} 的再生效率。本文将重点从以下五个方面进行综合论述:添加螯合剂、添加还原性催化剂促进电子传递、外源能量辅助还原、酚类污染物的自催化作用,以及新型电化学还原策略。

2 添加螯合剂

2.1 防止铁离子沉淀

螯合剂(CAs)可以通过与 OH^- 竞争铁离子的螯合位点,从而防止铁离子在中性或者碱性条件下沉淀。近年来,将螯合剂类Fenton技术与光催化技术结合已成为研究的热点。研究表明,螯合剂与 Fe^{3+} 形成的可溶性螯合物在光照条件下,会发生电子从配体向金属的转移反应,生成 Fe^{2+} 和激发态的配体自由基。激发态的配体自由基能够活化水中的溶解氧生成超氧自由基,从而进一步强化体系中 Fe^{3+} 的还原。此外,研究还表明,螯合剂与 Fe^{3+} 形成的螯合物通常具有更强的吸光性,这可以提高 Fe^{3+} 在可见光条件下的还原效率。

乙二胺二琥珀酸(EDDS)是一种天然的氨基多羧酸,与乙二胺四乙酸二钠(EDTA)互为同分异构体,具有很强的金属络合能力。EDDS具有可生物降解、低毒安全且环境友好的特性,常作为EDTA的替代品用于土壤修复。此外, Fe-EDDS 螯合物的稳定性较高,与 Fe(III) 螯合后在中性和偏碱性条件下也能稳定存在而不沉淀^[11],这使得 Fe-EDDS 体系能在较宽的pH范围内对污染物进行降解,比传统的 Fe(III)-草酸盐 、 Fe(III)-羧酸盐 更适用于实际应用。孙

行改性,制备成 Fe^0 .在酸性条件下, Fe^0 溶出生成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 进行Fenton反应,产生 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{3+} .随后, Fe^{3+} 又可以被 Fe^0 还原为 Fe^{2+} ,持续参与反应.此外,MARTONE L等^[22]将ZVI作为电芬顿工艺的铁源,在 $\text{pH}=6$ 的条件下,对布洛芬具有优异的降解效果.在该系统中,ZVI不仅作为铁源参与EF反应,还被证明是促进 Fe^{2+} 循环再生的催化剂,使EF反应得以持续高效地进行.

零价纳米铁作为促进 Fe^{2+} 再生的无机还原剂具有以下优势:(1)克服了有机还原剂二次污染以及抑制活性物种的问题;(2) Fe^0 既可以溶出 Fe^{2+} 作为铁源,又可以还原 Fe^{3+} ,确保 Fe^{2+} 的持续再生;(3)可以拓宽反应体系的 pH 范围,在较温和的条件下实现污染物的降解.然而,零价铁易被氧化的问题仍需关注,未来研究应着重探索防止零价铁氧化的方法.

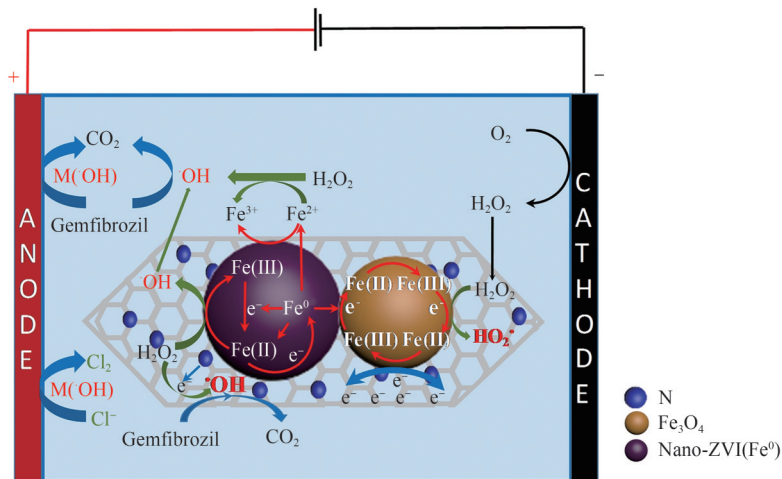


图2 nano-ZVI@C-N 催化剂促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环机理图^[25]

Fig. 2 Mechanism diagram of nano-ZVI@C-N promoting $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ recycling^[25]

3.3 富电子碳基材料

碳材料通过有机原料高温热解制备,相较于其他材料,它具有更优异的电子传递能力、可控的比表面积和孔隙结构、低廉的成本以及丰富的表面官能团等性能特点^[27-28].以碳基材料作为助催化剂,用于提升 Fe^{2+} 的再生能力,已经引起了研究者的广泛关注.例如,活性炭纤维是一种广泛应用的碳质材料,它具有大的比表面积、丰富的微孔、均匀的孔径和良好的导电性等特性.此外,ACF表面含有丰富的含氧基团,因此它不仅具有优异的吸附性能,还具有较强的氧化还原能力,能够吸附水溶液中的某些金属离子,并将其从高价态还原至低价态.近期,ZHAO等^[29]将ACF作为助催化剂用于电芬顿工艺中,对头孢类化合物进行降解(见图3).通过一系列实验和表征手段,他们证明了ACF表面的含氧官能团 $\text{C}-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 在 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程中起到了主导作用,有效提高了 Fe^{2+} 的再生速率,从而提升了EF体系的整体性能.然而,这些官能团一定程度上是消耗性的,因此在后续工艺的研发中,应当注重提高其循环使用性能.

值得注意的是,将ZVI负载至碳材料上,可以合成具有磁性的固体催化剂,这能够有效解决粉末态

还原性碳材料难以回收利用的问题.此外,由于碳材料具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构,可以使得ZVI更均匀地分散在其表面,从而避免ZVI的团簇现象.同时,ZVI易被氧化的情况也可以在一定程度上得到缓解,因此,这无疑是一个值得深入探究的研究方向.

4 外源能量辅助还原

4.1 界面焦耳热效应

研究表明, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环过程也会受到温度的影响.例如,QIANG等^[30]的早期研究发现,溶液温度的升高显著提高了 Fe^{2+} 的再生效率,从 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时的48%提升至 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 时的80%.这一现象与Arrhenius方程的拟合结果相符,证实了 Fe^{3+} 的还原速率与温度有关.更重要的是,由于铁离子的扩散系数是温度的函数,其传质过程也会因此增强.然而,将溶液整体加热至所需温度并不现实,因为这需要高达 $4.2\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的比热容能量输入.但是, Fe^{2+} 的电化学还原再生主要发生在阴极双电层中,而“界面焦耳热”(IJH)效应可以用来提高双电层内部的温度.根据焦耳定律,IJH是指电流耗散到周围环境中所释放的热量.如果适当提高电流密度以增加电流耗

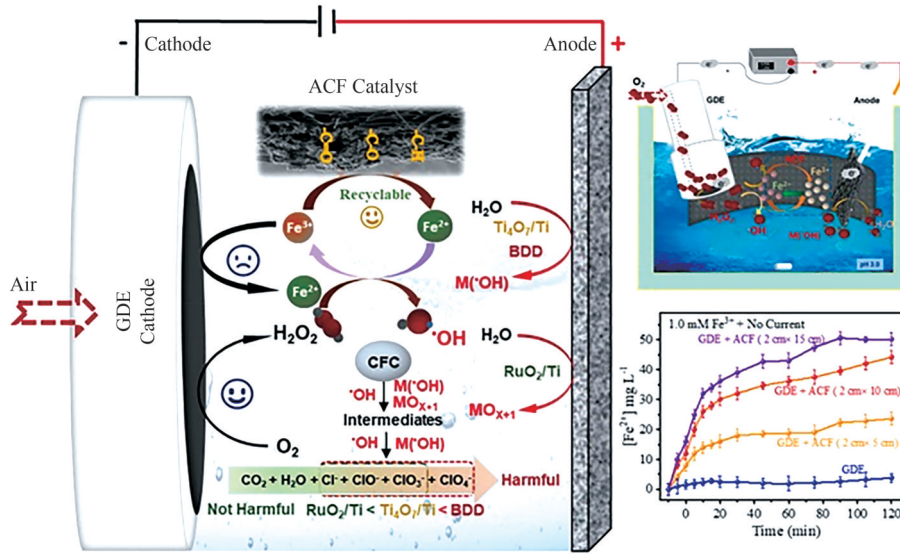


图3 ACF助催化Fe³⁺/Fe²⁺循环的机理图^[29]

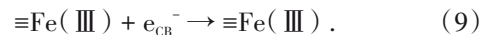
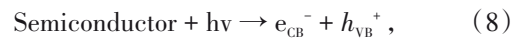
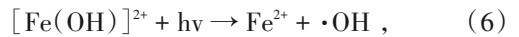
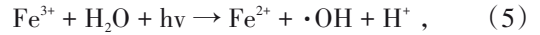
Fig. 3 Mechanism of Fe³⁺/Fe²⁺ recycling facilitated by ACF catalyst^[29]

散到电极表面双电层中的热量,则可以通过提高双电层内部的温度来强化传质过程,从而增强 Fe²⁺的再生效率. PEI等^[31]后来也再次验证了这一观点. 该研究小组为了深入了解 IJH效应在低温电化学水处理中的作用,研究并比较了不同电流密度下,低温(8.5±1) °C和室温(23.5±1) °C时难降解有机物的电化学氧化过程. 实验结果显示,在 2 mA·cm⁻²的低电流密度下,IJH效应不明显,因此对界面温度的影响较小,降解效果不佳. 当电流密度增加至 20 mA·cm⁻²时,IJH效应得以触发,界面温度从 8.1 °C急剧上升至 38.7 °C,这几乎消除了低温对污染物降解过程的负面影响. 理论计算与实验结果均表明,低温和室温情况下的差异程度与有机污染物和·OH反应的活化能呈正相关. 低温下有机物降解性能的提高应归因于 IJH效应的补偿,这使得·OH具有更高的反应活性. 此外,IJH效应还促进了体系中的污染物和 Fe³⁺/Fe²⁺等的传质过程,不仅有效提升了污染物的降解效率,而且促进了 Fe³⁺/Fe²⁺的循环转化. 另外, LONG等^[32]在 Fe(III)/过硫酸盐体系中也验证了弱电流的助催化作用. 在该体系中施加适当的电流密度,有效地增强了传质过程,并维持了 Fe(III)/Fe(II)的可持续循环,因此反应体系对污染物和病原体均具有较强的去除能力.

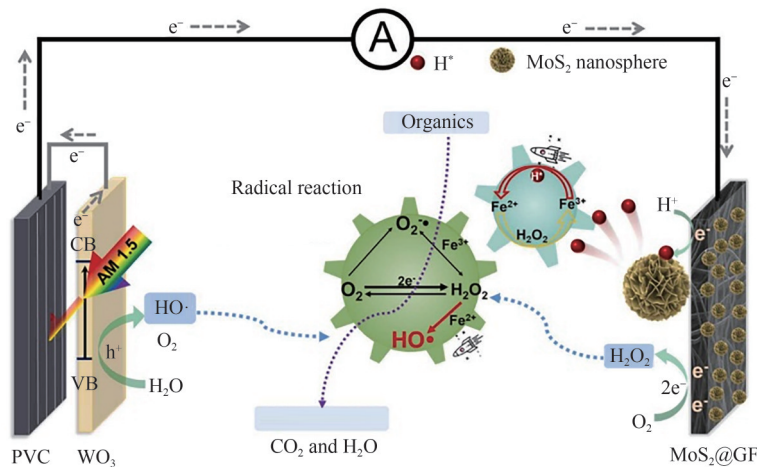
可见,界面焦耳热效应理论的提出对于高级氧化水处理工艺的发展具有重要意义,它为开发一种基于 IJH效应的电化学高级氧化技术,以应对寒冷地区的水处理问题,提供了新的研究方向.

4.2 光辅助电芬顿

电化学和光催化相结合的光辅助类芬顿反应又被称为光电芬顿(PEF),在紫外光(UV)或可见光(vis)照射下,可以通过以下光解反应促进 Fe³⁺的还原速率^[33-34]. 如文献[10]:光敏 Fe³⁺通过吸收光子直接还原为 Fe²⁺[式(5)、(6)];Fe(III)-羧酸配合物([Fe(OOCR)]²⁺)经光解转化为 Fe²⁺[式(7)];在 UV/vis照射下,半导体(如 TiO₂)的光生电子(e_{CB}⁻)也可以在其表面促进 Fe³⁺/Fe²⁺的循环[式(8)、(9)].

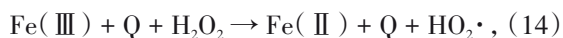
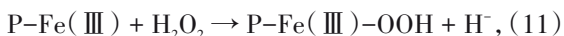
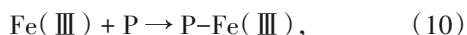


近期, LI等^[35]将太阳能与电芬顿工艺相结合(SEF),提出了一种石墨毡(GF)阴极上修饰 MoS₂的策略,以促进太阳能驱动电芬顿工艺中 Fe²⁺的再生和 H*的调控. 如图 4所示,在 MoS₂的调控下,适度分散的 MoS₂在 GF上可以作为双功能阴极,通过 H⁺还原和 O₂还原同时生成 H*和 H₂O₂. 原位生成的 H₂O₂可触发与 Fe²⁺的 Fenton反应,而具有强大还原能力的 H*可以显著加速 Fe³⁺的还原,使得 Fe²⁺的浓度在 6 h后仍在保持在 56.21%,这是不含 MoS₂调控的 GF-SEF体系的 17.89倍. 需要注意的是,虽然 H*还原 Fe³⁺的能力强,使 SEF在提升 Fe²⁺再生能力方面具有优势,但需考虑由外源能量增加带来的成本问题以及该工艺的繁琐设备在实际工业应用中的可实施性.

图 4 MoS₂@GF-SEF 体系中 Fe²⁺再生和自由基反应增强的机理^[35]Fig. 4 Mechanisms of enhanced Fe²⁺ regeneration and radical reactions in MoS₂@GF-SEF system^[35]

5 酚类污染物自催化

近年来,类芬顿工艺(Fenton-like process)受到了研究人员的广泛关注.与Fe(II)/H₂O₂体系相比,使用Fe(III)代替Fe(II)有助于降低运行成本.然而,无催化剂的Fenton-like反应(Fe(III)/H₂O₂体系)对污染物的去除效率较低.因此,加速Fe(III)还原为Fe(II)成为提高Fe(III)介导的Fenton-like反应效率的关键. CHEN等^[36]提出了一种策略,在不添加任何助催化剂的情况下促进Fe(III)/Fe(II)循环,该策略在去除污染物方面效果显著.其主要机理是酚类污染物(P),如对乙酰氨基酚(PCM)、双酚A(BPA)和4-氯酚(4-CP)等,被证明能够激活Fe(II)的循环再生[图5(a)],从而提高Fe(III)/H₂O₂体系的降解性能,因而表现出一种自催化特性.动力学分析结果表明,当pH值为4.0时,PCM的自催化性能最佳,此时Fe(III)/Fe(II)的转化速率加快.该文通过光谱测量技术和理论计算,揭示了体系的自催化机理.当酚基部分存在时,Fe(III)/H₂O₂体系中会形成黄色的高自旋配合物P-Fe(III)-OOH[式(10)、(11)],该配合物随后可转换成Fe(II)[式(12)].此外,P的氧化产物醌[Q,如对苯二酚,式(13)]也可以促进Fe(III)/Fe(II)的循环[式(14)].积累的Fe(II)与H₂O₂反应生成·OH[式(15)],从而高效氧化去除污染物[式(16)].该研究结果为自催化类芬顿工艺在水处理中的应用发展提供了新的见解.



此外,如图5(b)所示,LUO等^[8]设计的EF体系具有高H₂O₂选择性(92%)和Fe²⁺再生效率(73%).在该体系中,BPA的添加显著提高了Fe²⁺的再生效率,同时也验证并拓展了酚类自催化机理.

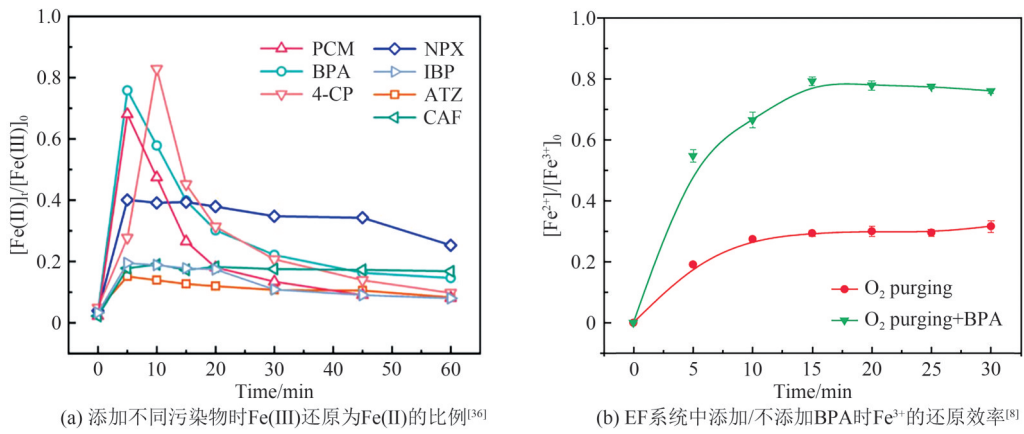
需要注意的是,酚类自催化策略在工业应用时需考虑实际废水的情况.若额外添加酚类物质,可能会增加工艺成本以及污染物总量.

6 新型电化学还原策略

6.1 新型改性阴极

由于在EF体系中,2e⁻ORR和Fe³⁺还原为Fe²⁺的过程均发生在阴极上,因此阴极的性能在很大程度上影响着EF体系的整体效率^[37].因此,研究者们一直致力于开发具有高活性的阴极催化材料.目前,EF工艺使用的阴极材料主要为各种碳材料,包括生物炭^[38-39]、石墨^[40-41]、碳毡、石墨毡^[42-43]、碳海绵、活性炭纤维^[44-45]等,其中,生物炭因其成本低廉、易于获取而成为首选的阴极材料.

杂原子掺杂是一种有效的策略,可以改变碳质催化剂的电子结构和表面特性,从而提高其电催化活性^[46-48].氮被认为是最有前景的掺杂元素之一,因为它具有与碳相似的原子大小和五个价电子,能够与碳基体形成共价键.氮的掺入还可以引入缺陷结构,并调控碳基体的表面电子密度分布^[49].张婧懿等^[50]利用自带N元素的花生壳为原料,采用水热炭化和ZnCl₂熔盐活化法,制备了一种新型N掺杂多孔生物炭材料.该生物炭材料具有优异的比表面积、良好的电化学性能,以及较高的吡啶氮和吡咯氮含



(a) 添加不同污染物时Fe(III)还原为Fe(II)的比例^[36]

(b) EF系统中添加/不添加BPA时Fe³⁺的还原效率^[8]

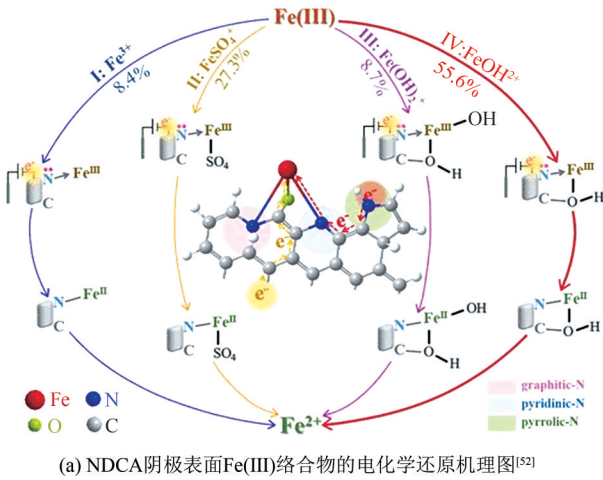
图 5 酚类污染物的存在对体系中 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环再生的影响

Fig. 5 Influence of phenolic compounds on Fe³⁺/Fe²⁺ recycling efficiency

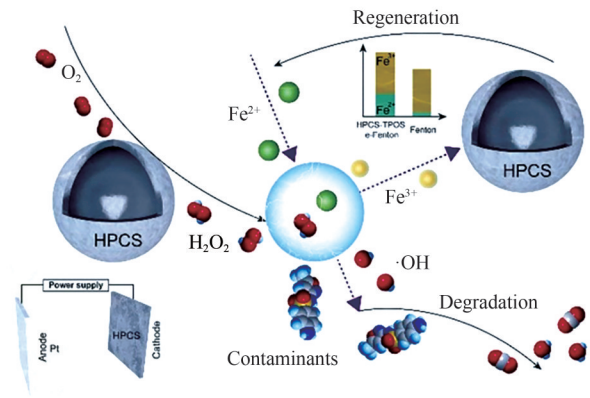
量. 因此,该炭催化剂作为阴极材料能够提供更多的反应活性位点,以提高 2e⁻ORR 的选择性. 同时,含氮官能团的存在也能提高电子转移效率,尤其是促进 Fe³⁺向 Fe²⁺还原转化,从而提升了 EF 的整体性能.

碳气凝胶(CA)是一种丰富且成本较低的碳质材料,具有高导电性、大比表面积和可调节的几何尺寸^[51],是引入杂原子至杂化气凝胶框架的理想载体. 如图 6(a)所示,LIU 等^[52]研究了一种在 EF 过程中使用氮掺杂碳质电极还原再生 Fe²⁺的新策略. 他们合成了氮掺杂碳气凝胶(NDCA)阴极,并将其应用于 EF 体系(Fe²⁺/NDCA-EF). 在该体系中,Fe²⁺的再生效率达到(56.3±1.5)%,·OH 生成率为传统 Fenton 体系的 5.8±0.3 倍.

另外,如图 6(b)所示,QIN 等^[53]开发了一种空心多孔碳球催化剂(HPCS),通过增大外表面曲率,使材料表面的电子积累更加丰富. 由于 HPCS-TPOS 催化剂的碳壳越弯曲,导致石墨烯层脱离平面,使大量 π 电子从内表面转移到外表面,从而使催化剂的外表面呈现富电子状态. 此外,催化剂的高电活性表面积提供了更多的活性位点,而高介孔比例则加速了传质效率,使得 HPCS-TPOS 更利于吸附 Fe³⁺并提供电子,从而加速 Fe²⁺的再生过程. 该 HPCS-TPOS/EF 体系在处理实际焦化废水方面表现出良好的效果,对磺胺甲恶唑(SMX)的降解具有优异的长期稳定性,连续运行 50 h 后,SMX 的降解率仍能保持在 94.5%.



(a) NDCA 阴极表面 Fe(III) 络合物的电化学还原机理图^[52]



(b) HPCS-TPOS/EF 体系反应机理图^[53]

图 6 新型 EF 阴极促进铁循环再生机理图

Fig. 6 Schematic diagrams of the novel EF cathodes that enhancing Fe³⁺/Fe²⁺ recycling efficiency

此外,二氧化硅(SiO₂)由于其简单的合成过程、卓越的化学稳定性和较大的表面改性潜力等特性,也被应用于 EF 阴极催化材料的改性中. 不同的官能团可以连接到 SiO₂ 表面,通过引入不同的基团来调节其亲疏水性^[54]. 通常,覆盖有羟基的 SiO₂ 纳米颗

粒表面可以通过硅基化的过程被甲基功能化,从而实现双基团可控修饰. 一方面,疏水表面有利于氧气在阴极的扩散,从而提高 2e⁻ORR 活性. 另一方面,由于羟基易于与 Fe 离子配位,这有助于阴极电子向配位的 Fe³⁺ 转移,进而将其还原为 Fe²⁺. TANG

等^[55]通过一种简便方法将疏水的 $M_{0.75}OHSiO_2$ 层负载到活性炭纤维上,由于疏水甲基部分和富电子羟基部分在 SiO_2 上的协同作用,使得 $M_{0.75}OHSiO_2@ACF-EF$ 体系下电生 H_2O_2 和 Fe^{2+} 再生的性能均得到了显著提升.

总的来说,新型阴极的改性方法种类繁多、操作简便且应用范围广泛,但当前仍然面临一些挑战:(1)降解中间产物可能导致电极中毒,进而降低活性;(2)阴极的可重复利用能力不稳定.因此,在未来的研发过程中,应该注意寻找解决这些问题的方法.

6.2 新型装置构型

由于在 EF 工艺中,阴极侧氧气电还原生成 H_2O_2 所需的电位和 Fe^{3+} 还原再生 Fe^{2+} 的电位不匹配,针对新型阴极及装置构型的改进方法受到了众多研究人员的关注^[56].如前所述,在常规的单一阴极上很难同时实现最佳的 H_2O_2 产率、 Fe^{2+} 再生效率和 $\cdot OH$ 产量.因此,在阴极催化材料不断改性的同时,研究人员还开发了不同类型的 EF 体系并设计了新型装置.例如双阴极 EF、三阴极 EF、双电位 EF 以及与微生物燃料电池相结合的新型 EF 体系,旨在提升 EF 体系的整体性能.

LIANG 等^[57]提出了一种双电位 EF 策略,该策略在降解过程中交替使用最佳 H_2O_2 生成电位和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 循环的最优还原电位.实验结果表明,与恒定某一电位相比,双电位策略产生了更多的 $\cdot OH$ 和更高的污染物矿化效率.这一设计解决了恒电位法在 EF 过程中阴极还原反应的竞争冲突,既保证了足够的 H_2O_2 产率,也实现了铁的高效循环,为 EF 工艺的发展提供了重要方向.

微生物燃料电池(MFC)可以通过去除有机污染物的过程产生电能.在 MFC 中,电子通过阳极侧的产电菌氧化有机基质产生,并通过外部电路转移至阴极,通常氧为阴极上的电子受体.由于 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化还原电位为 0.77 V(vs. SHE),与 MFC 中氧还原的理论电位 0.805 V(vs. SHE)相近.因此 Fe^{3+} 也可以作为 MFC 阴极上可能的电子受体^[58].因而,将 EF 与 MFC 阴极相结合,理论上可以通过 MFC 阴极上 Fe^{3+} 的得电子还原来加速 EF 中 Fe^{2+} 的再生.

如图 7(a)所示,WANG 等^[58]通过将双室 MFC 与空气阴极 EF 耦合,构建了新型无曝气双阴极 EF 体系.该体系同时提高了空气阴极上 H_2O_2 的产率以及 MFC 中 CF 阴极上 Fe^{2+} 的再生能力,实现了对罗丹明 B(RhB)等难降解有机物的高效去除.紧接着,该团

队又提出了一种集 H_2O_2 电生成、 H_2O_2 活化以及 Fe^{2+} 再生于一体的三阴极 EF 系统.该系统采用自行设计的气体扩散电极(GDE)进行 H_2O_2 原位高效生成,采用 MFC 阴极进行 Fe^{2+} 再生,将 Fe^{2+} 的再生率提高到了 89.6%^[59].

另外,如图 7(c)所示,ZHANG 等^[60]提出了一种新型的 NADE-MCF/ $Fe(III)$ 双阴极系统,同时改善了反应过程中 H_2O_2 电合成和 $Fe(III)/Fe(II)$ 循环的问题,并拓宽了 pH 的应用范围.采用 NADE 可高效电生 H_2O_2 ,消除了外源曝气的成本.同时,通过对 CF 阴极用硝酸进行改性,获得了更优的 $Fe(II)$ 再生能力.此外,ZHAO 等^[61]设计了一种具有自调节 pH 和稳定电极涂层的协同双阴极 EF 系统[图 7(b)].该系统以生物炭作为生成 H_2O_2 的活性阴极材料,以不锈钢网和 $FeOCl$ 之间的相互作用来还原 Fe^{3+} ,在超过 1400 min 的 22 次连续试验中展现了良好的稳定性.REN 等^[62]采用 GDE 和 ACF 阴极耦合的串联双系统电芬顿工艺,也实现了高效的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 循环、 H_2O_2 生成以及 SMX 的高效矿化[图 7(d)].

相对于新型改性阴极,新型 EF 装置构型的探索与应用不仅能促进反应体系中 Fe^{2+} 循环再生的能力,还能通过多阴极、多电位或多工艺联用的协同作用提高 O_2 的利用效率和 H_2O_2 的选择性,这对于 EF 工艺总体性能的提升具有重要意义.然而,此类工艺的装置较为复杂,在实际应用过程中可能会遇到一些阻碍.因此,未来的研究工作应当注重简化装置、系统集成、提高自动化控制的程度以及降低成本.

7 总结与展望

基于 $\cdot OH$ 的强氧化能力,作为一种具有广阔发展前景的高级氧化技术,研究者们对新型 EF 体系的研究正日益深入.高效 EF 体系的核心主要依赖于两个关键反应,一是电生成 H_2O_2 的 $2e^-ORR$ 选择性,二是 Fe^{2+} 的再生效率.本文主要回顾了近些年来学者们对 EF 体系中 Fe^{2+} 的再生机制的研究,以及对已报道的可行性方法进行了讨论与总结.文章主要聚焦于以下五个方面:添加螯合剂、使用还原性催化剂促进电子传递、外源能量辅助、酚类污染物自催化作用,以及新型电化学还原策略.整理了近期发表的创新策略与方法,并以表格形式汇总了各种策略的优缺点(见表 1),旨在为后续研究提供参考.

总体而言,迄今为止,在提高 EF 体系中 Fe^{2+} 的再生效率方面已取得一定成就,但仍然存在一些问

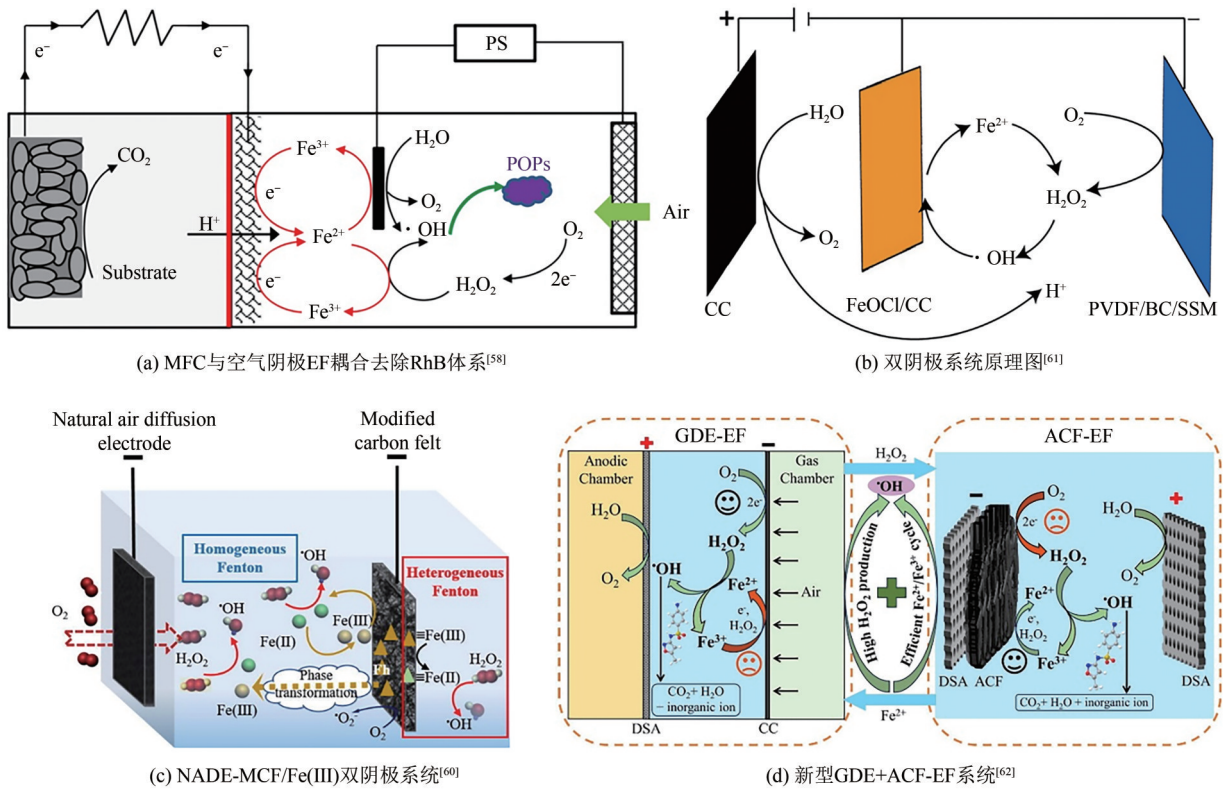


图 7 不同新型EF系统构型示例图

Fig. 7 Schematic representations of newly constructed novel EF systems

表 1 本文中所归纳的各促进 Fe²⁺再生策略的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of strategies for promoting the regeneration of Fe²⁺ mentioned in this paper

策略	优点	缺点
添加螯合剂	防止铁离子沉淀 减少氢氧化铁污泥;拓宽反应体系 pH;延长 Fenton 反应时间 质子耦合电子转移 为体系提供质子启动反应;加速电子传递速率	依赖外界能量启动反应;额外添加螯合剂增加成本;增加体系的有机碳负荷;淬灭活性物种;潜在的毒性风险
添加还原性催化剂	有机类还原剂 为 Fe ³⁺ /Fe ²⁺ 的循环提供电子;拓宽反应体系 pH 零价纳米铁 溶出的铁可作为铁源;零价铁可保证 Fe ²⁺ 持续再生;拓宽反应体系 pH 富电子碳材料 电子传递能力优异;结构易调控;合成方式简单;成本低廉	增加体系的总有机碳负荷;与目标污染物竞争反应位点和活性物种 零价铁易被氧化 有效官能团的消耗几乎不可逆;催化剂属于消耗品
外源能量辅助还原	界面焦耳热效应 可应对寒冷地区实际废水处理 光辅助 EF H*还原 Fe ³⁺ 能力强	外源能量增加成本 外源能量增加成本;实际工业应用繁琐
酚类自催化	酚类可启动 Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ 体系芬顿反应;Fe ³⁺ 比 Fe ²⁺ 稳定且价格低	要考虑实际废水情况;额外添加酚类增加成本和污染物总量
新型电化学还原策略	新型改性阴极 改性方法种类多、易操作;应用范围广 新型装置构型 多阴极或多工艺协同作用;可同时提高 Fe ²⁺ 再生能力和 H ₂ O ₂ 选择性	降解中间产物可能使电极中毒;可重复利用能力不稳定 装置较繁琐;设备投资成本较高

题. 这些问题需要在未来的研究中得到解决, 以提升 EF 工艺在废水处理工业中的应用前景.

(1) 零价纳米铁作为 EF 体系的铁源, 以及促进 Fe²⁺再生的无机还原剂, 具有明显优势. 该催化剂不仅拓宽了体系的 pH 应用范围, 而且在调控铁浸出速率的情况下不会对体系造成二次污染. 未来的研究中应该重点探索防止零价铁氧化的方法.

(2) 基于界面焦耳热效应的 EF 高级氧化技术为应对寒冷地区的水处理问题提供了新的研究方向.

(3) 在 EF 体系中, H₂O₂的电生成和 Fe³⁺的电还原均发生在阴极表面的活性位点上. 因此, 必须明确与每个特定反应相关的活性位点. 密度泛函理论 (DFT) 作为一种研究多电子体系中电子结构的方法, 如今已被广泛用作科研分析工具. 将其应用于

EF 体系,有助于设计高效的阴极催化材料,从而提高 EF 体系的整体性能.

(4)目前,大多数碳基阴极催化材料依赖其表面还原性官能团为 EF 体系 Fe^{3+} 的还原提供电子,并加速电子转移的过程.这意味着此类催化材料仍然属于消耗性物质,限制了 EF 体系的循环性能,并增加了运行成本.因此,未来的研究应着重于提高阴极催化材料的循环性能.

(5) EF 阴极附近存在的局部碱化现象会影响 Fe^{2+} 的循环再生效率.本文主要讨论了 EF 体系中铁循环再生的策略.然而,即使实现了较理想的 Fe^{2+} 再生效率,局部碱化等情况仍可能导致铁泥的产生.因此,未来的研究应当更加关注阴极附近微环境的调控.

(6)非均相 EF 的应用过程中不可避免地会发生铁的浸出,造成二次污染.因此,未来研究者可探索无金属 EF,期望通过空气自然扩散就能实现 H_2O_2 原位生成及活化,以降解有机污染物.

(7)对于新型改性阴极,后续研发应该关注解决降解中间产物导致电极活性降低以及阴极可重复利用能力不稳定的问题.对于新型装置构型,未来的研究工作应注重简化装置、系统集成、提高自动化控制程度以及降低成本.

参 考 文 献

- [1] FENTON H J H. LXX III. —Oxidation of tartaric acid in presence of iron [J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894, 65: 899-910.
- [2] NI Y, ZHOU C, XING M, et al. Oxidation of emerging organic contaminants by *in situ* H_2O_2 Fenton system [J]. Green Energy & Environment, 2024, 9(3): 417-434.
- [3] CHEN B, XU J, DAI G, et al. Accelerated Fe(III)/Fe(II) cycle couples with *in situ* generated H_2O_2 boosting visible light-induced Fenton-like oxidation [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 299: 121688.
- [4] LIU E, HU T, AL-DHABI N A, et al. MOF-derived Fe/Ni@C marigold-like nanosheets as heterogeneous electro-Fenton cathode for efficient antibiotic oxytetracycline degradation [J]. Environmental Research, 2024, 247: 118357.
- [5] QI J, JIANG G, WAN Y, et al. Nanomaterials-modulated Fenton reactions: Strategies, chemodynamic therapy and future trends [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 142960.
- [6] ZHANG J, WANG D, ZHAO F, et al. Ferrate modified carbon felt as excellent heterogeneous electro-Fenton cathode for chloramphenicol degradation [J]. Water Research, 2022, 227: 119324.
- [7] QI H, SHI X, LIU Z, et al. *In situ* etched graphite felt modified with $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ catalyst derived from CuFe PBA for the efficient removal of sulfamethoxazole through a heterogeneous electro-Fenton process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 331: 122722.
- [8] LUO Z, LIU M, TANG D, et al. High H_2O_2 selectivity and enhanced Fe^{2+} regeneration toward an effective electro-Fenton process based on a self-doped porous biochar cathode [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 315: 121523.
- [9] LIN Y, HUO P, LI F, et al. A critical review on cathode modification methods for efficient Electro-Fenton degradation of persistent organic pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137948.
- [10] DENG F, OLVERA-VARGAS H, ZHOU M, et al. Critical review on the mechanisms of Fe^{2+} regeneration in the electro-Fenton process: Fundamentals and boosting strategies [J]. Chemical Reviews, 2023, 123(8): 4635-4662.
- [11] HUANG W, BRIGANTE M, WU F, et al. Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of bisphenol A [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(4): 1952-1959.
- [12] 孙杰, 王浪, 张晗. Fe(III)-EDDS 体系紫外光降解橙黄 II [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(3): 6-12.
- [13] VARINDANI A, ANANTHA SINGH T S, MENON P, et al. Chelate-modified Electro-Fenton process for mixed industrial wastewater treatment [J]. Environmental Technology, 2022, 43(22): 3497-3506.
- [14] WANG Q, PAN Y, FU W, et al. Aminopolycarboxylic acids modified oxygen reduction by zero valent iron: Proton-coupled electron transfer, role of iron ion and reactive oxidant generation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128402.
- [15] BERHE R N, KASSAHUN S K, KANG J W, et al. Performance evaluation of Fe_3O_4 @ACF-supported bio-electro Fenton system for simultaneous sewage treatment and methyl orange degradation [J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106331.
- [16] XU P, ZHENG D, XIE Z, et al. The mechanism and oxidation efficiency of bio-electro-Fenton system with $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ composite cathode [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 234: 116103.
- [17] MA J, MA W, SONG W, et al. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: Cooperative effect of quinone and visible light [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(2): 618-624.
- [18] SHI X, LI Y, ZHANG Z, et al. Enhancement of ciprofloxacin degradation in the Fe(II)/peroxymonosulfate

- system by protocatechuic acid over a wide initial pH range [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 1113-1121.
- [19] WANG Z, DU Y, ZHOU P, et al. Strategies based on electron donors to accelerate Fe(III)/Fe(II) cycle in Fenton or Fenton-like processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140096.
- [20] JIANG F, LI Y, ZHOU W, et al. Enhanced degradation of monochlorobenzene in groundwater by ferrous iron/persulfate process with cysteine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124048.
- [21] ZHOU H, ZHANG H, HE Y, et al. Critical review of reductant-enhanced peroxide activation processes: Trade-off between accelerated Fe³⁺/Fe²⁺ cycle and quenching reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119900.
- [22] MARTONE L, MINELLA M, MINERO C, et al. Effective degradation of ibuprofen through an electro-Fenton process, in the presence of zero-valent iron (ZVI-EF) [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367: 132894.
- [23] MA X, RAO T, ZHAO M, et al. A novel induced zero-valent iron electrode for *in situ* slow release of Fe²⁺ to effectively trigger electro-Fenton oxidation under neutral pH condition: Advantages and mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283: 120160.
- [24] MA Y, LV X, XIONG D, et al. Catalytic degradation of ranitidine using novel magnetic Ti₃C₂-based MXene nanosheets modified with nanoscale zero-valent iron particles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119720.
- [25] YE Z, PADILLA J A, XURIGUERA E, et al. Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118604.
- [26] 邹亚辰, 贾小宁, 冉浪, 等. 零价铁类芬顿法处理含低浓度重金属离子有机废水 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2021, 37(2): 167-174.
- [27] YAN S, WEI L, GONG Y, et al. Enhanced hydrogen storage properties of magnesium hydride by multifunctional carbon-based materials: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 55: 521-541.
- [28] RAWAT S, MISHRA R K, BHASKAR T. Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131961.
- [29] ZHAO Y, WANG A, REN S, et al. Activated carbon fiber as an efficient co-catalyst toward accelerating Fe²⁺/Fe³⁺ cycling for improved removal of antibiotic cefaclor *via* electro-Fenton process using a gas diffusion electrode [J]. *Environmental Research*, 2024, 249: 118254.
- [30] QIANG Z, CHANG J H, HUANG C P. Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes [J]. *Water Research*, 2003, 37(6): 1308-1319.
- [31] PEI S, TENG J, REN N, et al. Low-temperature removal of refractory organic pollutants by electrochemical oxidation: Role of interfacial joule heating effect [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4573-4582.
- [32] LONG X, XIONG Z, HUANG R, et al. Sustainable Fe(III)/Fe(II) cycles triggered by co-catalyst of weak electrical current in Fe(III)/peroxymonosulfate system: Collaboration of radical and non-radical mechanisms [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121716.
- [33] XU J, OLVERA-VARGAS H, TEO F Y H, et al. A comparison of visible-light photocatalysts for solar photoelectrocatalysis coupled to solar photoelectro-Fenton: Application to the degradation of the pesticide simazine [J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130138.
- [34] YE Z, SCHUKRAFT G E M, L'HERMITTE A, et al. Mechanism and stability of an Fe-based 2D MOF during the photoelectro-Fenton treatment of organic micropollutants under UVA and visible light irradiation [J]. *Water Research*, 2020, 184: 115986.
- [35] LI L, GUO J, ZHENG K, et al. MoS₂-mediated active hydrogen modulation to boost Fe²⁺ regeneration in solar-driven electro-Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 470: 134274.
- [36] CHEN C, WANG Y, HUANG Y, et al. Overlooked self-catalytic mechanism in phenolic moiety-mediated Fenton-like system: Formation of Fe(III) hydroperoxide complex and co-treatment of refractory pollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122062.
- [37] QIU B, XING M, ZHANG J. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2165-2216.
- [38] CUI X, WEI J, JIANG Z, et al. Highly efficient elimination of organic contaminants by boron-doped biochar modified dual-cathode electro-Fenton system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 126996.
- [39] ZHANG G, ZHOU L, TAN X, et al. Endogenous iron-enriched biochar loaded nickel-foam cathode in electro-Fenton for ciprofloxacin degradation: Performance, mechanism and DFT calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155446.
- [40] JIAD M M, ABBAR A H. Treatment of petroleum refinery wastewater by electro-fenton process using a low cost porous graphite air-diffusion cathode with a novel design [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 193: 207-221.
- [41] SUN W, ZHOU L, LIU G, et al. Enhanced electro-Fenton

- degradation of sulfamethazine using co-based selenite modified graphite cathode *via in situ* generation of $\cdot\text{OH}$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142419.
- [42] XU Y, CHEN Y, SUN M, et al. A dual flow-through electrochemical system coupled electrocatalytic membrane electrode and heterogeneous electro-Fenton for organic wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112788.
- [43] LI J, ZHONG D, LI F, et al. Efficient mineralization of coal pyrolysis wastewater in a heterogeneous electro-Fenton system using a novel Fe_3O_4 -LaFeO₃/C/GF heterojunction cathode [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 319: 124046.
- [44] TIAN Y, ZHANG X, ZHOU M, et al. Heterogeneous electro-Fenton process with a MoS_2 -loaded bifunctional cathode for sulfamethazine degradation: Approach and mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 319: 124113.
- [45] WANG C, SHI P, GUO C, et al. CuCo_2O_4 /CF cathode with bifunctional and dual reaction centers exhibits high RhB degradation in electro-Fenton systems [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 956: 118072.
- [46] DONG P, XU Z, MA X, et al. Simple preparation of monolithic N-doped electrode for efficient EF remediation of petrochemical wastewater: Performance, degradation pathways, and mechanism of different N-doped positions [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145237.
- [47] LIU S H, LI W T, LIN C W, et al. Efficient bioelectro-Fenton degradation of styrene using Fe/Mn modified bimetallic catalysts as microbial fuel cell cathodes [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113386.
- [48] DU Y, LI Z, FENG R, et al. Constructing of Fe-Cu bimetallic MOFs derived electro-Fenton cathode for efficient norfloxacin removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112324.
- [49] 黄玉亮, 潘昊鑫, 王超会, 等. 氮掺杂生物质多孔碳材料的制备及其在超级电容器中的应用 [J]. 化学工程师, 2024, 38(8): 9-12, 8.
- [50] 张婧懿, 向琦, 雷炜东, 等. N掺杂多孔生物炭材料的制备及电 Fenton 法降解染料 X3B [J]. 武汉大学学报(理学版), 2021, 67(4): 359-366.
- [51] 梁姣利. 生物质基碳气凝胶在超级电容器中的应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(8): 83-88.
- [52] LIU M, FENG Z, LUAN X, et al. Accelerated Fe^{2+} regeneration in an effective electro-Fenton process by boosting internal electron transfer to a nitrogen-conjugated $\text{Fe}(\text{III})$ complex [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(9): 6042-6051.
- [53] QIN X, WANG K, CAO P, et al. Highly efficient electro-Fenton process on hollow porous carbon spheres enabled by enhanced H_2O_2 production and Fe^{2+} regeneration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 446: 130664.
- [54] 赵佳音, 刘再满, 黎白钰. 疏水性二氧化硅气凝胶的制备及其性能研究 [J]. 生物化工, 2023, 9(4): 102-105.
- [55] TANG J, ZHOU T, CAO M, et al. Enhancement of activity of activated carbon fiber for electro-Fenton process by loading it with SiO_2 having tunable hydrophobic/hydrophilic moieties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(5): 2126-2138.
- [56] CUI L, SUN M, ZHANG Z. An efficient, green, and residual oxidant-free wastewater treatment technique enabled by coupling a dual-cathode heterogeneous electro-Fenton process and UV radiation in tandem [J]. Green Chemistry, 2023, 25(16): 6315-6326.
- [57] LIANG J, ZHANG Y, SONG C, et al. Double-potential electro-Fenton: A novel strategy coupling oxygen reduction reaction and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ recycling [J]. Electrochemistry Communications, 2018, 94: 55-58.
- [58] WANG D, HU J, LIU B, et al. Degradation of refractory organics in dual-cathode electro-Fenton using air-cathode for H_2O_2 electrogeneration and microbial fuel cell cathode for Fe^{2+} regeneration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125269.
- [59] WANG D, LI Y, HU S, et al. A triple-cathode electro-Fenton system for efficient Fe^{2+} regeneration and *in situ* H_2O_2 electro-activation [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 299: 121704.
- [60] ZHANG Q, ZHOU M, DU X, et al. Highly efficient dual-cathode electro-Fenton process without aeration at a wide pH range: Simultaneously enhancing $\text{Fe}(\text{II})$ regeneration and mineralization efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132436.
- [61] ZHAO J, ZHANG J, AN Z, et al. A highly synergistic dual-cathode electro-Fenton process with self-regulation of pH and coating stability for the effective degradation of refractory pollutants [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(4): 046507.
- [62] REN S, ZHANG Y, WANG A, et al. Efficient mineralization of sulfamethoxazole by a tandem dual-system electro-Fenton process using a gas diffusion electrode for H_2O_2 generation and an activated carbon fiber cathode for Fe^{2+} regeneration [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129108.